

# Изучение фазовых и структурных превращений в $AgI$ методом электрохимической ячейки

Габдрахманова Лилия Айратовна

Кутушева Раиса Муллагалеевна

Башкирский государственный университет

Альмухаметов Рафаил Фазыльевич, д.ф.-м.н.

[la-gabdrahmanova@mail.ru](mailto:la-gabdrahmanova@mail.ru)

Иодид серебра  $AgI$  является удобным модельным объектом для изучения природы ионного переноса в твердых телах благодаря относительной простоте кристаллической структуры. В данной работе приводятся результаты исследований структурных и фазовых превращений в  $AgI$  методом электрохимической ячейки. Э.д.с. электрохимической ячейки

$$C|Ag|AgI|C \quad (1)$$

может быть представлена в виде [1]:

$$E = \frac{1}{e} \left\{ \mu^o - \omega - kT \left[ 3 \ln \frac{h\nu}{kT} + \ln \frac{N_M}{N_V} \right] \right\}, \quad (2)$$

где  $e$  - заряд электрона;  $\mu^o$  - химический потенциал атомов серебра в металле;  $\omega$  - параметр, равный работе, совершаемой при переносе иона серебра из вакуума в кристалл;  $k$  - постоянная Больцмана,  $h$  - постоянная Планка;  $T$  - температура;  $\nu$  - частота осцилляций ионов серебра;  $N_M$  и  $N_V$  - число мест в элементарной ячейке, занятых катионами серебра, и число вакантных мест.

Учитывая, что  $\frac{d\mu^o}{dT} = -S_o$ , и предполагая слабую температурную зависимость параметра  $\omega$ , для угла наклона кривой  $E(T)$  имеем:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{k}{e} \left[ 3 \left( 1 - \ln \frac{\theta}{T} \right) - \ln \frac{N_M}{N_V} - \frac{S_o}{k} \right], \quad (3)$$

где  $\theta = \frac{h\nu}{k}$  температура Дебая,  $S_o$  - энтропия атомов меди в металле.

На рис. 1 приведены полученные нами экспериментальные зависимости э.д.с. ячейки (1) от температуры. Кривые сняты при нагреве и охлаждении ячейки со скоростью порядка 3 К/мин с выдержкой при 460 °С в течение 2-х часов. Видно, что на кривых  $E(T)$  при нагреве наблюдаются два максимума при температурах ~140 °С и ~340 °С. При охлаждении зависимости  $E(T)$  носят практически линейный характер (кривая 2).

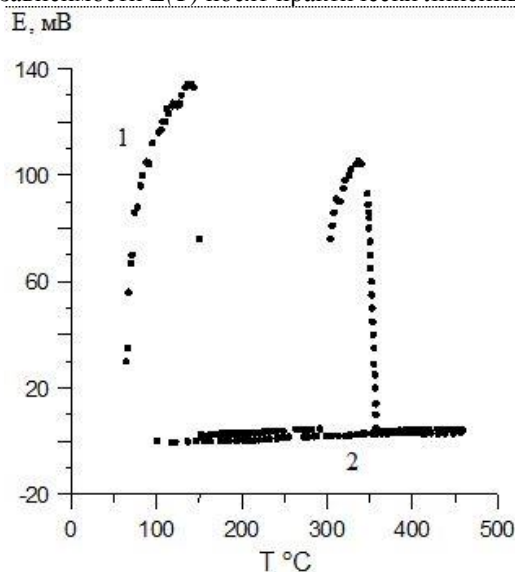


рис. 1 Зависимость э.д.с. ячейки  $C|Ag|AgI|C$  от температуры

Для выяснения природы наблюдаемых особенностей рассмотрим структуру исследуемого соединения. Иодид серебра  $AgI$  имеет две модификации: до 147 °С стабильна  $\beta$ -фаза со структурой вюрцита, выше до температуры плавления 555 °С -  $\alpha$ -фаза с о.ц.к. структурой. В о.ц.к. элементарной ячейке  $\alpha$ - $AgI$ , образованной анионами йода, имеются 12 тетраэдрических ( $d$ ), 6-октаэдрических ( $b$ ) позиций и 24 позиций с тройной координацией ( $h$ ). Согласно результатам последних исследований катионы  $Ag^+$  занимают преимущественно  $d$ -позиции, а  $b$ - и  $h$ -позиции заселены слабо [2-6].  $\alpha$ - $AgI$  является быстрым катионным проводником. Элементарная ячейка  $AgI$  со структурой вюрцита содержит 2 - октаэдрических и 3 - тетраэдрических позиций, образованных анионами йода. Элементарная ячейка содержит 2 катиона серебра, которые занимают тетраэдрические позиции.  $\beta$ - $AgI$  не является быстрым катионным проводником.

Температура  $T \sim 140$  °С, при которой наблюдается первый максимум на кривой  $E(T)$ , близка к температуре  $\beta$ - $\alpha$  фазового перехода. Поэтому, данный пик мы связываем с переходом  $AgI$  из структуры вюрцита в о.ц.к. структуру.

В литературе отсутствуют данные о фазовых превращениях в  $AgI$  в интервале температур 290-360 °С, нет также и результатов исследований распределения подвижных катионов серебра по различным кристаллографическим позициям. Поэтому мы полагаем, что наблюдаемый на кривой  $E(T)$  в этом интервале максимум может быть связан с дальнейшим разупорядочением катионов серебра и заполнением  $6b$ -позиций. Данное утверждение требует проведения более детальных структурных исследований на монокристаллах.

Отсутствие аномалий на кривых  $E(T)$ , снятых при охлаждении ячейки, может быть связано с сохранением высокотемпературной фазы с разупорядоченной катионной подрешеткой. При повторном нагреве после выдержки при комнатной температуре в течение 24-х часов аномалии на кривой  $E(T)$  появляются снова, но имеют более слабый характер. Это свидетельствует о частичном упорядочении катионов серебра и служит подтверждением вышеуказанного вывода.

Для отожженных образцов температурный коэффициент  $E(T)$  имеет положительный знак, что указывает на выделение тепла при разупорядочении  $Ag$ -подрешетки.

Из выражения (3) мы вычислили число позиций на элементарную ячейку, доступных катионам серебра  $N_M + N_V \approx 5$ . При этом использовали экспериментальное значение тангенса угла наклона  $E(T)$  для отожженных образцов. Значения  $S_0$  взяты из [7], параметр Дебая  $\theta$  рассчитали с использованием данных по теплоемкости [8]. При расчетах предполагали, что в интервале 150 - 460 °С оба катиона серебра являются подвижными. Теоретически для  $AgI$  с о.ц.к. структурой максимальное число позиций, которые могут быть заняты катионами серебра,  $N_M + N_V \approx 12$ . Полученный экспериментальный результат может быть объяснен тем, что для катионов серебра не все  $12d$ -позиций являются доступными.

Необходимо отметить близость экспериментальных значений  $N_M + N_V$  и количества октаэдрических позиций на элементарную ячейку, что может свидетельствовать о распределении катионов меди по  $6b$ -позициям. Однако, результаты структурных исследований показывают слабую заселенность этих позиций.

Таким образом, в результате проведенных исследований э.д.с. электрохимической ячейки нами подтверждено существование фазового перехода в  $AgI$  из структуры вюрцита в о.ц.к. структуру и установлено существование перехода при  $T \sim 340$  °С, вероятно, связанного с разупорядочением катионов серебра по октаэдрическим позициям.

Показано, что исследования э.д.с. электрохимических ячеек с твердыми электролитами могут быть использованы как дополнительный метод для изучения структурных и фазовых превращений в них.

Список публикаций:

- [1] Чеботин В.Н. *Физическая химия твердого тела*. М.: Химия. 1982. 320 с.
- [2] Kusakabe M., Ito Y., Arai M., Shirakawa Y., Tamaki S. Ionic conductivity in dissolved  $\alpha$ - $AgI$ . // *Solid State Ionics*. 1996. v.86-88. p.231-234.
- [3] Hashino S., Sakuma T., Fujishita H., Shibata K. Neutron Scattering Study on Distribution of Cations in  $\alpha$ - $AgI$ -Type Superionic Conductors // *J. Phys. Soc. Japan*. v.52.1983. p.1261-1269.
- [4] Suzuki M., Okazaki H. The structure of  $\alpha$  -  $AgI$  // *Phys. Stat. Sol.(a)*.1977. v.42. p.133-140.
- [5] Hashino S., Sakuma T., Fujii Y. Distribution and anharmonic thermal vibration of cations in  $\alpha$ - $AgI$ . // *Solid State Comm.* 1977. V.22. p.763-765.
- [6] Cava R.J., Fleming R.M., Rietman E.A. Structure and fast-ion conduction in  $\alpha$ - $AgI$ . // *Solid State Ionics*. 1993. V.66. p.247-258.
- [7] Свойства элементов. / Под ред. Самсонова Г.В. М.:Металлургия. 1976. 600 с.
- [8] Физические величины: Справочник. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.:Энергоиздат. 1991. 1232 с.